

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-223223

(43)Date of publication of application : 21.08.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 09-024038

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.1997

(72)Inventor : SUZUKI KIMIHITO
HIRANO KENJI
SASAKI KENRYO
INADA YUKITERU
SUGIURA TSUTOMU

(54) ANODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material which is suitable for an anode material for a lithium secondary battery, has high discharge capacity, high charging and discharging electric efficiency from cycle starting stages, a good cyclic property, and load property, and moreover to provide high sieving yield ratio of graphitized powder and lower the production cost as a whole at the time of producing the material.

SOLUTION: In graphitized powder produced by thermal treatment of a carbon powder using pitch as a raw material, the powder has plane distance (d002) of laminated carbon net planes by X-ray wide angle diffraction method, $d002 \leq 0.337\text{nm}$ and the size (Lc) of the crystallite $Lc \geq 40\text{nm}$ and contains 0.1-10%, by atomic ratio, of boron and 0.1-10% of nitrogen. The powder is produced by adding 0.1-25wt.% (based on boron) of a boron compound and 0.1-25wt.% (based on nitrogen) of a nitrogen compound with respect to a carbon powder produced by using pitch as a raw material, mixing the resultant mixture, and heating the obtained mixture at 2500°C or higher in an inert or reducing atmosphere for 0.1 hours or longer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223223

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02
4/04		4/04
10/40		10/40
		1 0 1 B
		D
		A
		Z
		審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-24038

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月6日

(71) 出願人 000006855

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000006844

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(72) 発明者 鈴木 公仁

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 平野 兼次

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池用負極材料として好適な、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電電量効率が高く、サイクル特性、負荷特性に優れた材料を提供し、且つ、その材料を製造する上で、黒鉛化粉末の分級歩留りが高く、全体の製造コストを低減できる工業的に優れた製造方法を提供する。

【解決手段】 ビッチを原料とする炭素粉末を熱処理して調製した黒鉛化粉末であって、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔 (d_{002}) 及び結晶子のc軸方向の大きさ (L_c) が $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ であり、且つ、ホウ素を原子比で0.1~10%、窒素を原子比で0.1~10%含有するものである。また、その材料は、ビッチを原料とする炭素粉末に対して、ホウ素化合物をホウ素換算で重量比0.1~25%、及び、窒素化合物を窒素換算で重量比0.1~25%添加、混合し、不活性あるいは還元性雰囲気下、2500℃以上の温度で0.1時間以上熱処理して製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビッチを原料とする炭素粉末を熱処理して調製した黒鉛化粉末であって、X線広角回折法における炭素網面層の面間隔(d_{002})及び結晶子のc軸方向の大きさ(L_c)が $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ であり、且つ、ホウ素を原子比で0.1~10%、窒素を原子比で0.1~10%含有することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 ビッチを原料とする炭素粉末に対して、ホウ素化合物をホウ素換算で重量比0.1~25%、及び、窒素化合物を窒素換算で重量比0.1~25%添加、混合し、不活性あるいは還元性雰囲気下、2500℃以上の温度で0.1時間以上熱処理することを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項3】 ホウ素化合物が、金属ホウ素、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ酸塩のうち少なくとも一つである請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 窒素化合物が、窒化物、硝酸塩、アンモニウム塩、シアン化合物のうち少なくとも一つである請求項2に記載の製造方法。

【請求項5】 窒素化合物が窒化ホウ素であることを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムの挿入・脱離反応を利用するリチウム二次電池用負極材料とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の携帯用電子通信機器用電源として高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が搭載されはじめ、これら電子通信機器の市場の広がりと共にリチウム二次電池の市場は急速に拡大している。現在その二次電池に使用されている負極材料は炭素材料であり、電池性能を左右するキーマテリアルとなっている。しかし、炭素材料とはいえ多種多様な構造、組織、形態を有するものが存在し、それにより充放電時の作動電圧をはじめとする電極性能が大きく異なる。現在、搭載側の電子機器の使用環境/条件から黒鉛結晶性材料、非晶質材料が棲み分けられているが、電池電圧の制御のしやすさや体積当たりのエネルギー密度などの観点から、今後も黒鉛結晶性材料の需要がますます増えるものと思われる。

【0003】理想的な黒鉛結晶構造を有する天然黒鉛に着目した検討は古くから行なわれている(例えば、J. Electrochem. Soc., 117, 222(1970)、Carbon, 13, 337(1975)、特開昭64-2258号公報など)が、これらの結晶構造は炭素網面層が特定方向への優先配向をしているため、材料中でのリチウムの拡散方向が限定され、しかもその拡散距離が非常に長い。従って非常に小さな充放電電流下においてのみ、高い放電容量を得ることが確

認されている(例えば、Electrochimica Acta, 38(9), 1179(1993))。しかしながら、実用的な見地からは電流密度を高くできないために、その使用範囲に大きな制約を受けるものと思われる。また、メソフェースビッチの光学的異方性相が球状に生成した段階で採取して調製したメソフェース小球体(メソカーボンマイクロビーズ)に関しても、サイクル特性に問題があると指摘されていた(例えば、第34回電池討論会3A07)。

【0004】ビッチ系炭素繊維もビッチコークスと同様、超高温の温度領域での黒鉛化処理により天然黒鉛に近い炭素網面層の層間距離となり、しかもリチウムの拡散方向が繊維外周から内部へ向かっての多方向、且つ、拡散距離が繊維外周から繊維軸までの繊維径の半分の高々5μm程度と短いため、この炭素繊維を粉碎した粉末は拡散係数が他の易黒鉛化性材料と比較して大きく重負荷に強いことが期待される。事実、最近ビッチ系炭素繊維を用いて良好な重負荷特性を確認したとの報告(J. Electrochem. Soc., 142, 8, 2564(1995))もされている。しかし、繊維の形態を維持するがゆえに熱処理温度を高くしても結晶構造の発達が阻害されて放電容量が大きくなり、繊維の形態を確保するためのビッチの高純度化処理、繊維化工程等が必要なため他材料と比較してより多くの製造コストがかかるなどの問題がある。

【0005】ビッチコークスは易黒鉛化性材料の部類に属し、超高温の温度領域での黒鉛化処理により天然黒鉛に近い炭素網面層の層間距離に近づくが、コークスの持つ光学的異方性組織により、天然黒鉛ほど黒鉛化が発達せず、これらの結晶構造は炭素網面層が特定方向への優先配向をしていない。従って、天然黒鉛にみられた高い電流密度下での使用範囲の制約はなく、リチウム二次電池用負極材料として非常に有望な材料であり、これまで多くの研究がなされている(例えば、特開昭63-121257号公報、特開平1-204361号公報、特開平4-206276号公報など)。しかしながら、通常のコークスの超高温熱処理(2000~3000℃焼成)品の放電容量は、理論容量(372mAh/g)と比較して低く(<300mAh/g)、さらなる性能の改善が求められていた。

【0006】最近、黒鉛類似の構造を有する材料に関して、幾つかの検討がなされている。例えば、①塩化ホウ素とベンゼンの蒸気による900℃での気相反応(CVD)により合成した炭素原子の一部をホウ素で置換した炭素粉末に関する報告(Physical Review B, Vol. 46, No. 3, 1697(1992)、特開平7-73898号公報)、②ビッチコークスへホウ素化合物を添加し2400℃で黒鉛化処理することにより合成した炭素原子の一部をホウ素及び窒素原子で置換した炭素粉末に関する報告(特開平5-290843号公報)、③ビッチへH, B, O₂等を添加し1000℃で炭化処理することにより合成した炭素粉末に関する報告(特開平5-251080号公報、特

開平5-266880号公報)、④ビリジンの気相反応(CVD)により合成した炭素原子の一部を窒素で置換した炭素粉末に関する報告(J. Electrochem. Soc., 141, 900(1994)、電気化学, 64(11), 1180(1996))などがある。

【0007】①では炭素の六員環骨格の一部をホウ素で置換することで黒鉛面内の電子受容性を高め、電子供与体であるリチウムをより多く取り込むことによって、放電容量を増加させることを狙ったものである。その報告によれば、CVD法により得られた材料の結晶構造は非晶質材料の構造に近く、黒鉛シートの層間距離が大きく($0.351\text{ nm} \geq d_{002} \geq 0.337\text{ nm}$)、且つc軸方向、a軸方向の結晶の積み重なりのおおきさの指標である結晶子の大きさも小さい($30\text{ nm} > L_c > 10\text{ nm}$)。従って、この材料は、従来の非晶質材料に類似した電池電圧が大きく変化する充放電挙動を示すことやCVD法といった量産に向かない製造法であることから、今後の需要の伸びが期待され、且つ、黒鉛結晶性材料に近い特性が要求される分野へは必ずしも適さないと考えられる。

【0008】また、②についても、手法は異なるが①と同様に黒鉛骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子や窒素原子で置換された化合物(BC₂、BC₃N)にすることにより、黒鉛面内の電子受容性を高めてリチウムのドーブ量(放電容量)を改善することを狙ったものである。③では、①や②と同様に黒鉛骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換する(ホウ素置換)こと、または炭素網面層の層間にホウ素化合物が入り込む(ホウ素挿入)ことを期待しているか明らかではないが、ホウ素置換では①②と同じ機構により、ホウ素挿入では黒鉛層間を広げることによりリチウムのドーブ量(放電容量)を増加させることを狙ったものと思われる。しかし、上記③で得られた炭素粉末の電気的性質は一般に半導体的となるため、充放電時の過電圧が大きくなり、実用的な充放電電圧領域では炭素材料中に挿入されたリチウムを効率良く引き抜くことができず高い初期効率を得られない。さらに、この半導体的性質は充放電時の大きなIRドロップを引き起こすため、高い放電容量が得られないことなどが課題である。

【0009】④で得られた炭素粉末は①で合成される材料と同様、その結晶構造は非晶質材料の構造に近く、黒鉛シートの層間距離が大きく($d_{002} \geq 0.337\text{ nm}$)、且つc軸方向、a軸方向の結晶の積み重なりのおおきさの指標である結晶子の大きさも極端に小さい。従って、その材料の充放電曲線は従来の非晶質材料に酷似して電池電圧が大きく変化することやCVD法といった量産に向かない製造法であることから、今後の需要の伸びが期待され、且つ、黒鉛結晶性材料に近い特性が要求される分野へは必ずしも適さないと考えられる。

【0010】本発明者らは、広範な炭素質粉末について

その電極特性を結晶構造の観点から鋭意研究した結果、黒鉛化度が高くなるほど放電容量が大きくなることを見い出して報告した(電気化学及び工業物理化学, 61(2), 1383(1993))。しかしながら、一連の易黒鉛化性炭素材料の通常の3000℃付近までの熱処理により得られる黒鉛化品では、ある黒鉛化度以上に結晶構造が発達できず、放電容量を高めるのに限界があった。従ってさらなる性能向上のためには、通常の超高温熱処理以外の手法によりさらなる高い黒鉛化度をもった材料を開発することが本質的に最も重要である。

【0011】通常の超高温熱処理で調製した炭素粉末よりも高い黒鉛化度を有する炭素粉末を得る方法として、高品位炭素繊維製造における緊張下熱処理、熱分解炭素の応力下での処理等の物理的手法や、黒鉛化触媒を利用する化学的手法がある。これらのうち、黒鉛化触媒による黒鉛化促進とは、結晶性の低い炭素質を金属や無機化合物の触媒作用により黒鉛化度を向上させるものである。

【0012】黒鉛化触媒の作用機構については、これまでの報告(例えば、Ber. Deut. Keram. Ges., 45, 224(1968)など)によると、二つの機構が考えられている。一つは、通常“溶解-再析出”機構と呼ばれるもので、触媒がより黒鉛化度の低い炭素質を溶解し、黒鉛を析出しながら炭素中を移動するモデルである。もう一つは、“炭化物生成-分解”機構と呼ばれるもので、黒鉛化度の低い炭素質が触媒と反応して炭化物を生成し、この炭化物が更に高温で分解して黒鉛を生成するモデルである。

【0013】即ち炭素材料への黒鉛化触媒添加の機能の本質は、触媒共存下の焼成における黒鉛構造及び組織構造の発達を促進する作用にある。焼成の際、黒鉛化触媒は黒鉛結晶中に固溶し、その際に結晶の歪みを除去する効果をもたらす、その結果、黒鉛構造が発達するとされている(炭素, 102(1980)118)。

【0014】黒鉛化を促進させる効果を有する黒鉛化触媒を利用して炭素質粉末の黒鉛化度を向上させることに関する研究については非常に古くから行われている(例えば、U. S. Patent, 568323(1896)、炭素, 41, 18(1965)、Carbon, 3, 387(1966)、Carbon, 7, 185(1969)、窯業協会誌, 86(12), 56(1978)など)。しかし、これらはいずれもできるだけ低温で黒鉛化度を向上させ、高温処理と同じ効果を得ようとするコスト削減に向けた製造法に主眼を置いたもの、あるいは、黒鉛化触媒による成型物の緻密化を利用して機械的強度向上を図ることに主眼を置いたものに限られていた。一方、黒鉛化触媒により黒鉛化度を向上させた炭素質粉末をリチウム二次電池負極におけるリチウムの挿入-脱離反応といった機能性材料として利用する検討は先に本発明者らが出願した特開平8-31422号公報がある。しかしながら、その公報では黒鉛化反応を進行させる際に窒素化合物を利用しておらず、その中で提示された材料の電極性能は電池として実

際に使用される場合と類似の条件下での負荷特性が十分でなく、さらなる改良が必要であった。また、同条件で焼成した場合、焼成後に粒が粗大化することから最終製品の製造歩留りが高くなかった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を鑑み、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電効率が高く、サイクル特性に優れた負荷特性の良好なリチウム二次電池用負極材料を提供すること、及び、その材料を製造する上で、黒鉛化粉末の分級歩留りが高く、全体の製造コストを低減できる工業的に優れた製造方法を提供することを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは一連のホウ素化合物の黒鉛化触媒効果を鋭意検討した結果、さらに窒素化合物を添加することにより、焼成後の黒鉛化粉末の電極特性、特に負荷特性が改善されることを見出した。さらに、ホウ素化合物と窒素化合物を用いた場合には、ホウ素化合物単独の場合と比較して焼成後の粉末の粒径が粗粒化しないため焼成前の粒径をコントロールすれば焼成後の分級工程の省略が可能になる。それにより最終製品の製造効率が高く工程の簡略化につながるため、工業的に優れた製造方法であることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0017】即ち、本発明による黒鉛化炭素粉末はビッチを原料とする炭素粉末を熱処理して調製した黒鉛化粉末であって、X線広角回折法における炭素網面層の間隔(d_{002})及び結晶子のc軸方向の大きさ(L_c)が $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ であり、且つ、ホウ素を原子比で0.1~10%、窒素を原子比で0.1~10%含有することを特徴とするものである。

【0018】また本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料の製造方法は、ビッチを原料とする炭素粉末に対して、ホウ素化合物をホウ素換算で重量比0.1~25%、及び、窒素化合物を窒素換算で重量比0.1~25%添加、混合し、不活性あるいは還元性雰囲気下、2500℃以上の温度で0.1時間以上熱処理することを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な内容について述べる。

【0020】本発明は、易黒鉛化性炭素材料の部類に属する炭素質粉末をホウ素化合物及び窒素化合物と共に熱処理することにより、添加する化合物が炭素材料の黒鉛化を促進し、黒鉛化後の炭素粉末が通常の熱処理では得られないほど結晶構造が発達するため高い放電容量、高い初期充放電効率を示すのに加えて、材料中に窒素が存在するため優れた負荷特性を示すことを可能にするものである。また、添加する化合物の物理的性質から焼成後の粉末が粗粒化しないため、高い分級歩留りで最終製品

を製造することを可能にするものである。

【0021】すなわち本発明は、リチウム二次電池用炭素負極材料として有望な易黒鉛化性材料の部類に属するビッチを原料とする炭素粉末を通常の黒鉛化処理で得られる以上に高い黒鉛化度を有し、且つ、ある範囲内のホウ素及び窒素を含んだ材料を得ることを目的として、黒鉛化触媒作用を有するホウ素化合物と窒素化合物を適用することに着目したものである。従って、本発明は炭素粉末と共に焼成する化合物が保有する黒鉛化反応促進の触媒作用によって炭素粉末の黒鉛化が促進されることが本質的に重要であって、添加した触媒の一部が黒鉛結晶の層間に入り込むこと、或いは面内の六員環網目格子を形成する炭素原子を置換することは重要ではない。

【0022】本発明者らは、種々の黒鉛化炭素材料を鋭意研究した結果、材料の組織、結晶構造、及び材料表面層の結晶子の配向が非常に重要な因子であり、ホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の黒鉛化触媒効果を利用した黒鉛化材料が従来の負極材料よりも非常に高い電極特性を有することを見だし、先に出願した(特開平8-314222号公報)。本発明では、電極特性の中でも特に負荷特性の改善、及び、焼成過程での粉体の粗大化抑制を通じた製造効率向上へ向けて鋭意検討した結果、上記以外のホウ素化合物でも黒鉛化触媒効果を示すことを見出し、またこのホウ素化合物に窒素化合物を添加させることによりそのホウ素化合物の黒鉛化触媒効果を損なうことなくその黒鉛化触媒作用を受けた炭素粉末が高放電容量、高初期効率を示すのに加えて、ホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸を単独で添加した系と比較してさらに負荷特性に優れた電極特性を有することを見出した。

【0023】その材料の良好な負荷特性は材料中に存在する窒素量と相関があり、今のところそのメカニズムは明らかではないが窒素が存在することが負荷特性改善に重要であることを見出した。またホウ素化合物と窒素化合物が共存した場合、黒鉛化後の粉末の粗粒化が起こりにくく、その結果目的とする粒径範囲の最終製品を分級工程を省略できるほど高効率で製造することが可能になることを見出した。特にホウ素化合物あるいは窒素化合物として窒化ホウ素を用いた場合に顕著にみられる。これは前出願特許にあるような窒化ホウ素以外のホウ素化合物は、黒鉛化温度($\geq 2500^\circ\text{C}$)より低い温度に融点をもつものに対して、窒化ホウ素は融点をもたず3000℃付近で昇華するという物理的性状に起因すると思われる。すなわち、前者の場合には焼成段階で原料の炭素粉末同士が触媒の溶融した液層を介して融着した結果焼成品の粗粒化が起こるのに対して、後者ではそのような現象が起こることなく触媒黒鉛化反応が進行するため、原料である炭素粉末の融着、粗粒化が起こりにくいのではないかと推測される。

【0024】本発明におけるホウ素化合物とはその中に

7
 ホウ素を含んだものであれば特に限定するものではないが、好ましくは金属ホウ素、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ酸塩のうち少なくとも一つからなるものである。また窒素化合物とはその中に窒素を含んだものであれば特に限定するものではないが、好ましくは窒化物、硝酸塩、アンモニウム塩、シアン化物のうち少なくとも一つからなるものである。さらに好ましくは窒化ホウ素である。

【0025】上記の化合物を添加する場合、化合物を予め水やアルコール等の有機溶媒で溶解、あるいは分散させた状態で添加することも可能である。

【0026】黒鉛構造の発達度合いの指標である黒鉛化度に関し、炭素質材料を規定するX線回折法によるパラメーターとして、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ を満たすことが必要であることが判明した。この黒鉛化度を有する炭素質材料は、本発明にある黒鉛化触媒との熱処理以外には得ることができない。炭素質粉末を通常熱処理温度で焼成した場合には、 $d_{002} > 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c < 40 \text{ nm}$ となってしまうため、黒鉛構造の発達の程度が低く、リチウムのドーブ量が小さくなり、高い放電容量を得ることができない。

【0027】焼成後の黒鉛化炭素粉中に含まれるホウ素及び窒素の含有量に関して検討した結果、高い放電容量且つ高い初期効率を維持したまま優れた負荷特性を得るためには、材料中のホウ素の含有量は原子比で0.1%以上10%以下、窒素の含有量は原子比で0.1%以上10%以下が好ましいことが判明した。ホウ素含有量が10%を超える場合には、ホウ素の黒鉛への固溶限界量以上のホウ素がB、Cとして黒鉛化品中に残存するが、リチウムのドーブ/脱ドーブ反応には全く関与しないため、放電容量が低下してしまう。また、0.1%未満の黒鉛化粉末の場合には添加されたホウ素の触媒効果が十分に発揮されず、その場合には各電極特性が通常の熱処理品とほとんど変わらず、何ら改善されない。一方、窒素含有量が10%を超える材料では、材料自体の電気抵抗が増大し充放電時の過電圧が大きくなるため、リチウムのドーブ/脱ドーブ量を増やすことができず放電容量が大きく低下してしまう。またドーブされたリチウムと窒素との間での相互作用が強まり、材料中にトラップされるリチウムの割合が多くなるため初期効率が大きく低下してしまう。また窒素含有量が0.1%未満の材料では、電池として実際に使用される場合と類似の条件下での負荷特性が十分でない。

【0028】本発明に用いられるピッチを原料とする炭素粉末は、リチウム二次電池負極用炭素材料として最適な黒鉛構造（グラファイト層の積層配列規則性）を形成しやすい材料であり、例えばピッチを原料とした炭素繊維、ピッチコークス、メソフェース小球体等を挙げることができるが、特にこれらに限定するものではない。また、その原料であるピッチについては特に制約を受けな

いが、焼成によって黒鉛結晶性が発達しやすいもの、いわゆる黒鉛化のしやすい（易黒鉛化性）ことが本質的に重要であり、例示すれば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールターールピッチ、ナフタレンピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ等を挙げることができ、また、これらのピッチに水添処理等を施したものでよい。

【0029】また、本発明で用いる炭素質粉末の形状は、平均粒度を50 μm 以下にすることで、バインダーを用いて成型した際の充放電サイクル特性を高めることができる。平均粒度が50 μm を超えると、リチウムが炭素質粉末内部まで挿入することが困難となり、炭素質粉末の利用率が低下して放電容量が小さくなってしまったり、粗い粒度のものと実用電池に搭載される100 μm 前後の厚みの電極を作成する上で均一な厚みに成型することが困難になってしまい、炭素質粉末の性能を十分に引き出すことができなくなる。

【0030】以上のような炭素質材料の粉碎方法は、上述の平均粒度の範囲であることを満たす方法、装置であれば何らこれを制限するものではないが、例えば、摩擦粉碎型のボールミル、ローラーミル、衝撃圧縮粉碎型の振動ディスクミル、振動ボールミル、ピンミル、ジェットミル、スタンプミル、剪断粉碎型のカッティングミル、インペラーミル等を使用することができる。

【0031】また、ピッチコークス等のピッチを原料とする炭素粉末と共に焼成するホウ素化合物、即ちピッチコークス等のピッチを原料とする炭素粉末の黒鉛化に有効なホウ素化合物の焼成前の添加量は、ホウ素換算で重量比0.1%~25%であることが望ましい。焼成時には超高温になるため、黒鉛化触媒であるホウ素化合物自身の融点、或いは沸点以上の温度に達し、添加したホウ素化合物の一部が熱処理中に一部消失してしまう。従って、焼成後の炭素粉中に存在するホウ素含有量は、焼成前に添加したホウ素化合物のホウ素換算での含有量よりも減少する。しかし、焼成前に添加するホウ素化合物がホウ素換算で25重量%を超えた場合には、焼成後の炭素粉中のホウ素含有量が原子比10%を超えてしまうため、多量の炭化ホウ素が混在し、放電容量の低下を引き起こすことになる。また、添加するホウ素化合物がホウ素換算で0.1重量%に満たない場合には、焼成段階において黒鉛化触媒として十分機能しない。一方、ピッチコークス等のピッチを原料とする炭素粉末と共に焼成する窒素化合物、即ちピッチコークス等のピッチを原料とする炭素粉末の黒鉛化に有効な窒素化合物の焼成前の添加量は、窒素換算で重量比0.1%~25%であることが望ましい。窒素化合物に関しては、添加する化合物が窒素換算で25重量%を超えた場合には、焼成後の炭素粉中の窒素含有量が原子比10%を超えてしまうため、初期効率の低下を引き起こすことになる。また、添加する窒素化合物が窒素換算で0.1重量%満たない場合に

は、焼成後の炭素粉中の窒素含有量が原子比0.1%未満となるため、電池として実際に使用される場合と類似の条件下での負荷特性が十分でない。

【0032】上記のような炭素質材料とホウ素化合物及び窒素化合物を混合する方法は、それらが均一に混合するのであれば何ら限定するものではないが、それらを直接攪拌してもよいし、例えば水やアルコール等有機溶媒などの液体を媒体として攪拌してもよい。

【0033】熱処理温度に関しては、熱処理後の材料の黒鉛結晶性を発達させる目的から、できるだけ高い温度が望ましく、不活性雰囲気（窒素、或いはアルゴンガス）下あるいは還元性雰囲気下、2500℃以上の温度で0.1時間以上の熱処理が望ましい。熱処理温度が2500℃未満であると、黒鉛化後の炭素粉末の黒鉛構造が十分に発達しないため、放電容量が小さく、且つ、充放電サイクルの特に第一回目の電流効率が低くなってしまふ。また、熱処理時間が0.1時間未満では、黒鉛化触媒の触媒作用を機能させるのに十分でなく、熱処理後の炭素質粉末の黒鉛構造が発達せず、放電容量、初期効率共に高い性能を得ることができない。ここで、熱処理温度については黒鉛化促進を進めるために可能な限り高い温度が望ましいが、黒鉛化炉の装置上の能力の限界、温度上昇に伴う設備の損耗の加速化、温度上昇に比例した炭素の蒸気圧上昇に伴う焼成品の重量の目減り、測温の精度の低下などの問題から3300℃以下にすることが好ましい。また、熱処理時間に関しては、黒鉛化触媒の触媒作用を機能させるために可能な限り長時間焼成することが望ましいが、2500℃以上の温度で1000時間以下の熱処理でも触媒黒鉛化反応が進行して炭素質粉末の結晶構造が十分に発達するため、1000時間を越えて熱処理することは経済的理由から適当でない。また、1000時間を越えて熱処理することにより、原料の炭素粉末同士が焼結して、焼成後の炭素粉末の粒度が大きくなる傾向にあるため、電極作成に適した粒度範囲の材料を効率良く得ることができないことから好ましくない。

【0034】焼成後の粉末の分級に関しては、上述の平均粒度の範囲であることを満たす方法、装置であれば何らこれを制限するものではなく、例示すれば、ふるい分級機や気流分級機などを好適に使用することができる。

【0035】本発明が提供する黒鉛化炭素粉末の成型に関しては、リチウム電池に用いる粉末状電池活物質に対し、通常用いられる方法で成型することが可能であり、炭素質粉末の性能を十分に引き出し、且つ、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではないが、例示すれば、炭素質粉末にポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂の粉末あるいはディスパーション溶液を添加後、混合、混練する方法がある。また、炭素質粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式

混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。さらに、炭素質粉末にポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することもできる。

【0036】本発明の炭素材料は、正極活物質と有機溶媒系電解質と適宜に組み合わせて用いることができるが、これらの有機溶媒系電解質や正極活物質は、リチウム二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0037】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $LiM(1)_xO_2$ （式中 x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ は遷移金属を表し $Co, Ni, Mn, Cr, Ti, V, Fe, Zn, Al, In, Sn$ の少なくとも一種類からなる）或いは $LiM(2)_yO_4$ （式中 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(2)$ は遷移金属を表し $Co, Ni, Mn, Cr, Ti, V, Fe, Zn, B, Al, In, Sn$ の少なくとも一種類からなる）、遷移金属カルコゲン化合物（ $TiS_2, NbSe_3, etc.$ ）、バナジウム酸化物（ $V_2O_5, V_6O_{13}, V_2O_4, V_3O_5, etc.$ ）及びその Li 化合物、一般式 $M_xMo_yCh_z$ （式中 x は $0 \leq x \leq 4$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 M は遷移金属をはじめとする金属、 Ch はカルコゲン元素を表す）で表されるシェブレ相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0038】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-及び1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0039】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えば、 $LiClO_4, Li$

BF₃、LiPF₆、LiAsF₆、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiBr、LiCF₃SO₃、LiCH₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₂C、Li(CF₃CH₂OSO₂)₂N、Li(CF₃CH₂OSO₂)₂N、Li(HCF₂CF₂CH₂OSO₂)₂N、Li((CF₃)₂CHOSO₂)₂N、LiB(C₆H₅(CF₃))₄、等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0040】

【実施例】

実施例

コールタールピッチを原料としたピッチコークス塊をビニルを用いて粉碎し、平均粒度20μmの粉末を得た。そのピッチコークス粉末を75μmのふるいで分級したものに表1に示した各種化合物を添加し、十分混合した後、アルゴン雰囲気下で各々時間黒鉛化処理を施*

した。ここで、熱処理温度はサンプル7、8でそれぞれ2500、2700℃とした他は全て3000℃とした。得られた黒鉛化粉末の黒鉛結晶構造、焼成粉に含まれるホウ素量及び窒素量、焼成粉の75μmの振動ふるいで分級した際の歩留りは表1の通りである。得られた黒鉛化粉末の結晶構造は理想的な黒鉛結晶の構造($d_{002} = 0.3354 \text{ nm}$)に近く、ピッチコークスは窒化ホウ素の添加によりその黒鉛構造が発達した。また、焼成粉に含まれる窒素量は焼成前の窒化ホウ素の添加量に依存した。また焼成後の粉末をレーザー回折散乱式粒度分布測定機により測定した結果、粉体の粒度分布は焼成前後でほとんど変化がなく、実際に黒鉛化粉末の振動ふるいによる分級を行ったところ非常に高い効率で目的とする粒度範囲の粉体を得ることができた。

【0041】

【表1】

No.	ホウ素化合物		窒素化合物		d002	Lc	B量	N量	分級効率
	化合物種	量(Bwt%)	化合物種	量(Nwt%)	(nm)	(nm)	(at%)	(at%)	(%)
1	B	2	Si3N4	2	0.3360	54	1.9	1.0	95
2	B2O3	2	AlN	2	0.3361	56	1.7	0.8	91
3	H3BO3	2	NK(NO3)2	2	0.3365	42	1.6	0.7	90
4	B4C	2	NaCN	2	0.3363	47	1.8	0.9	96
5	BN	2	(NH4)3Fe(C2O4)3	2	0.3361	55	1.7	0.7	93
6	Na2B4O7	2	BN	2	0.3362	49	1.8	1.9	95
7	BN	2	BN	3	0.3360	53	2.0	1.9	100
8	BN	2	BN	3	0.3358	61	2.0	1.7	100
9	BN	0.4	BN	0.6	0.3363	48	0.3	0.1	99
10	BN	2	BN	3	0.3360	55	1.8	1.2	97
11	BN	4	BN	6	0.3355	82	3.5	3.6	94
12	BN	10	BN	15	0.3354	90	8.8	9.8	90

【0042】このようにして調製した焼成粉末に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を5重量%加えて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、約10.5mgに切り出し(炭素材料に換算して10mg)、集電体であるNiメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0043】上記成型電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを用いた。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比で1:1混合)にLiPF₆を1mol/lの割合で溶解したものを用いた。充放電試験に関しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流(0.5mA/cm²)で行なった。電位

範囲は0Vから1.0V(リチウム金属基準)とした。また、重負荷特性試験については、充電(Li吸蔵)過程を定電流(0.5mA/cm²)で行って0Vになった状態でその電圧を保持する定電流-定電圧法で行なった。全体の充電時間を12時間とし、放電(Li放出)過程を0.5、1、2、3、4mA/cm²の定電流法で行った。その電位範囲は0Vから1.0V(リチウム金属基準)とした。

【0044】その電極特性の結果を表2及び表3に示す。炭素材への初期のリチウムドープにおいて、0.8V近傍の電位平坦部分(プラトー)は非常に小さいため初期充放電効率是非常に高く、3サイクル目以降はほぼ100%で安定に推移した。重量当たりの放電容量も高

く、充放電サイクルに伴う容量低下は小さく、優れた電
極性能であった。また、重負荷特性は焼成粉に含まれる
窒素量と相関があり、窒素が残存するほど電流密度の違
いによる放電容量の変化が小さく重負荷特性に優れること*

*とが判明した。

【0045】

【表2】

No.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)		負荷特性	
	1回目	100回目	1回目	3回目	電流密度(mA/cm ²)	放電容量比(%)
1	325	308	88	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	98
2	322	306	87	100	0.5	100
					1	100
					2	99
					4	98
3	314	300	87	99	0.5	100
					1	100
					2	99
					4	97
4	319	303	89	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	98
5	324	309	90	100	0.5	100
					1	100
					2	99
					4	97
6	320	304	89	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	99

【0046】

【表3】

No.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)		負荷特性	
	1回目	100回目	1回目	3回目	電流密度(mA/cm ²)	放電容量比(%)
7	326	307	88	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	98
8	337	319	89	100	0.5	100
					1	100
					2	99
					4	97
9	318	305	87	100	0.5	100
					1	100
					2	98
					4	96
10	330	318	88	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	98
11	335	321	90	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	99
12	325	315	88	100	0.5	100
					1	100
					2	100
					4	100

【0047】比較例1

実施例で用いたのと同じピッチコークス粉末を毎分10℃の速度で昇温し、2500、2700、2900、3000℃で一時間黒鉛化処理を施した。得られた黒鉛化粉末の黒鉛結晶構造、焼成粉に含まれるホウ素量及び窒素量、75μmの振動ふるいで分級した後の分級歩留りは表4の通りである。触媒を加えていないため焼成前後*

*の重量変化はほとんどなく、また焼成後も粉体の粒径が大きくならないが、黒鉛結晶構造の指標である層間距離(d_{002})はこれほど高い温度で焼成しても0.3354nmまでには縮まらない。

40 【0048】

【表4】

No.	焼成温度(℃)	d(nm)	Lc(nm)	B量(at%)	N量(at%)	分級歩留り(%)
13	2500	0.3412	21	0	0	100
14	2700	0.3388	28	0	0	100
15	2900	0.3376	31	0	0	99
16	3000	0.3373	37	0	0	99

【0049】このようにして調製したピッチコークス粉末を成型する際には、実施例と同様の手法を用いた。また、充放電試験も実施例に準じて行ない、その結果を表5に示す。炭素粉末への初期のリチウムドーブにおいて、0.6V～0.9Vの長い電位平坦部分（プラトー）が観測されたことに加えて、リチウムドーブ後の開路状態までの電圧差が大きく材料中でのリチウムの拡散が容易に進行しないため、充放電効率が非常に低い数値*

＊となった。また、この充放電反応は5サイクル目以降にようやくほぼ100%に到達し、その後は100%で推移した。しかし、放電容量は低く、充放電サイクルに伴う容量低下も大きかった。また負荷特性も1mA/cm²から容量が落ち始め、4mA/cm²では0.5mA/cm²の時の放電容量の80%台にまで低下した。

【0050】

【表5】

No.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)		負荷特性	
	1回目	100回目	1回目	3回目	電流密度(mA/cm ²)	放電容量比(%)
13	229	205	61	97	0.5	100
					1	99
					2	95
					4	87
14	238	220	63	98	0.5	100
					1	98
					2	93
					4	85
15	251	230	65	99	0.5	100
					1	98
					2	91
					4	82
16	263	240	65	99	0.5	100
					1	96
					2	90
					4	80

【0051】比較例2

実施例で用いたピッチコークス粉末に表6で示した条件で各種ホウ素化合物をホウ素換算で6重量%添加混合し、毎分10℃の速度で昇温し、3000℃で一時間黒鉛化処理を施して得られた黒鉛化粉末の黒鉛結晶構造、焼成粉に含まれるホウ素量及び窒素量、75μmの振動ふるいで分級した後の分級歩留りは表6の通りである。黒鉛結晶構造の指標である層間距離(d₀₀₂)はいずれ※

※の場合にも触媒を添加していない比較例1と比較して0.3354nmに近い値となった。一方、特に酸化ホウ素、ホウ酸添加系で焼成前後の重量減少が大きく、また焼成後の粉体の粒径は全ての場合に大きくなり、分級歩留りは低い値となった。

【0052】

【表6】

No.	B化合物種	焼成温度(℃)	d(nm)	Lc(nm)	B量(at%)	N量(at%)	分級歩留り(%)
17	B	3000	0.3354	80	5.9	0	86
18	B2O3	3000	0.3359	58	5.6	0	82
19	B4C	3000	0.3357	68	5.8	0	87
20	H3BO3	3000	0.3361	51	5.5	0	81

【0053】このようにして調製したピッチコークス粉末に、実施例と同様の手法で電極シートを作成し、負極電極を作成した。上記成型電極の単極での電極特性を評価する方法は、全て実施例に準じて行なった。その電極

特性の結果を表7に示す。充放電曲線は窒化ホウ素添加の場合とほとんど同一で充放電効率が低い数値となった。また、放電容量は高く、充放電サイクルに伴う容量低下も小さくサイクル特性も良好であった。一方、負荷

特性は1mA/cm² から容量が落ち始め、4mA/cm² *【0054】
 m² では0.5mA/cm² の時の放電容量の90%近 【表7】
 くにまで低下した。 *

No.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)		負荷特性	
	1回目	100回目	1回目	3回目	電流密度(mA/cm ²)	放電容量比(%)
17	329	315	86	100	0.5	100
					1	99
					2	96
					4	89
18	325	310	84	100	0.5	100
					1	100
					2	98
					4	91
19	321	305	85	100	0.5	100
					1	99
					2	98
					4	91
20	315	299	83	100	0.5	100
					1	99
					2	96
					4	90

【0055】

【発明の効果】以上の説明からも明白なように、本発明
 のリチウム二次電池用炭素負極材料の製造方法は、易黒
 鉛化性炭素材料の部類に属する炭素質粉末を黒鉛化触媒
 として働くホウ素化合物及び窒素化合物を共に熱処理し※

※たものであり、通常の超高温熱処理では得られない高い
 黒鉛化度をもった黒鉛結晶を保有し、且つ、材料中に窒
 素を含有する材料を得ることが可能である。これによ
 り、高い放電容量、初期充放電効率、及び負荷特性の優
 れた粉末状炭素材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 健了
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
 本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 稲田 幸輝
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
 本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 杉浦 勉
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
 本製鐵株式会社技術開発本部内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.